

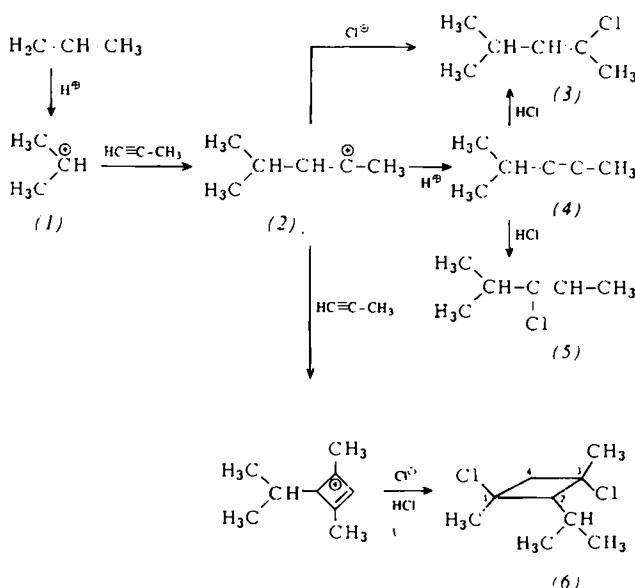
- [2] J. K. Ruff u. M. Lustig, Inorg. Chem. 3, 1422 (1964).
[3] C. J. Schack, R. D. Wilson, J. S. Muirhead u. S. N. Cohez, J. Am. Chem. Soc. 91, 2907 (1969); D. E. Gould, L. R. Anderson, D. E. Young u. W. B. Fox, ibid. 91, 1310 (1969).
[4] K. Seppelt, Angew. Chem. 84, 212 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 630 (1972); Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 65 (1973).
[5] K. Seppelt, Angew. Chem. 86, 103 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 91 (1974); Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).
[6] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 399, 87 (1973).
[7] A. Engelbrecht u. F. Sladky, Monatsh. Chem. 69, 159 (1965).
[8] K. Seppelt, noch unveröffentlicht.

Elektrophile Alkylierungs-Cycloaddition zwischen einem Olefin und einem Acetylen

Von Karl Griesbaum und Wolfgang Seiter^[*]

Zur Prüfung von synthetischen Möglichkeiten, die sich bei kationisch induzierten Reaktionen zwischen Olefinen und Acetylenen eröffnen, untersuchen wir die Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf solche Gemische.

Bei der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propen und Propin (Molverhältnis 2:1:1) in flüssiger Phase wurde neben Produkten, die bei den individuellen Reaktionen von HCl mit Propen oder Propin entstehen^[1], die Verbindungen (3)–(6) erhalten. Sie wurden durch präparative Gaschromatographie (5% Nitritsiliconöl auf Chromosorb G) als farblose Flüssigkeiten isoliert. Die bekannten Verbindungen (3), (4) und (5) wurden NMR- und IR-spektroskopisch identifiziert. Für die Struktur (6) sprechen Elementaranalyse, Massenspektrum (M^+ bei m/e = 198, 196, 194) und das 100-MHz-¹H-NMR-Spektrum (CCl₄): δ = 0.93 (d, Isopropyl-CH₃), 1.02 (d, Isopropyl-CH₃, J = 6 Hz), 1.75 (s, CH₃), 1.85 (s, CH₃), 2.38 (d, 2-H, J = 10.5 Hz), AB-Quartett bei δ_A = 2.62, δ_B = 2.70 (2-H, J = 13.5 Hz), δ = 2.07 (m, Isopropyl-H).



Die Produkte (3)–(6) stammen offenbar aus einer Alkylierung des Propins mit dem Isopropyl-Kation (1) und können mit dem intermediären Auftreten des Vinyl-Kations (2) erklärt werden. Die Bildung des trialkylsubstituierten Dichlorcyclobutans (6) kann demnach als eine Alkylierungs-Cycloaddition

zwischen einem Molekül Propen, zwei Molekülen Propin und HCl aufgefaßt werden. Sie ist eine Variante von Cycloadditionen über Vinyl-Kationen als Zwischenstufen und eröffnet als Alternative zu den einfachen [2+2]-Cycloadditionen^[1, 2] neue Möglichkeiten für die Einschrittsynthese von substituierten Cyclobutanen.

Eingegangen am 1. Dezember 1975 [Z. 351]

[1] Wichtigste Produkte der Reaktion von wasserfreiem Chlorwasserstoff mit Propin siehe K. Griesbaum u. M. El Abed, Chem. Ber. 106, 2001 (1973).

[2] J. H. Lukas, A. P. Kouwenhoven u. F. Baardman, Angew. Chem. 87, 740 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 709 (1975).

(3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine

Von Gerhard Himbert^[*]

Inamine addieren sich an die CC- und an die CO-Doppelbindung von Ketenen unter Bildung von 3-Aminocyclobutenonen bzw. Alleniccarboxamiden^[1]. Letztere werden als Isomerisierungsprodukte primär gebildeter Oxet-Derivate gedeutet.

β -Silylierte Inamine (1)^[2] können einen anderen Reaktionsweg einschlagen, wie am Beispiel der Umsetzung mit Diphenylketen (2) gezeigt wird. Auf der Stufe des Zwitterions (3) weichen sie der Bildung des viergliedrigen Carbocyclus bzw. Heterocyclus aus und ergeben unter [1,3]Silylverschiebung zum Sauerstoffatom die neuartigen (3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine (4) (siehe Tabelle 1)^[3], in denen die Inaminfunktion erhalten geblieben ist. Treibende Kraft dieser Umlagerung dürfte die große Si—O-Bindungsenergie sein^[4].

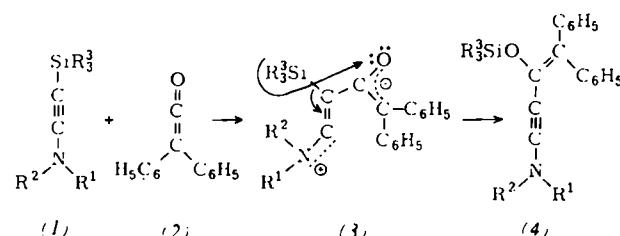


Tabelle 1. Dargestellte (3-Siloxy-3-but-en-1-inyl)amine (4).

(4)	R ¹	R ²	R ³	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR [a]
a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	68	[b]	2216
b	CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	76	77 79	2218
c	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	CH ₃	61	80-82	2218
d	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	85	92 95	2210
e	CH ₃	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	66	138 140	2216
f	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	64	159-160	2235

[a] IR (Film oder KBr), C≡C-Absorption.

[b] Kp = 158–165 °C/0.4 Torr (Kugelrohrdestillation).

Das Auftreten der C≡C- und der C=C-Absorption im IR-Spektrum (Tabelle 1) sowie des Molekülions M^+ im Massenspektrum belegt die Konstitution der neuen Eninamine. Eine weitere Stütze liefern Hydrolyse- und Entsilyleungsreaktionen zu den 3-Siloxy-3-butnamiden (5) sowie den Acetoacetamiden (6).

[*] Dr. G. Himbert

Fachbereich Chemie der Universität
675 Kaiserslautern, Postfach 3049

[*] Prof. Dr. K. Griesbaum und Dr. W. Seiter
Engler-Bunte-Institut der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12